

多功能橡胶助剂HT918在载重子午线轮胎胎面胶中的应用

赵红霞, 左秀娟, 赵振伟, 马德龙, 李云峰

(山东阳谷华泰化工股份有限公司, 山东 阳谷 252300)

摘要:研究多功能橡胶助剂HT918在载重子午线轮胎胎面胶中的应用。结果表明:在胎面胶中加入多功能橡胶助剂HT918,胶料的 t_{10} 和 t_{90} 缩短,交联密度增大,抗硫化返原性提高;硫化胶的定伸应力和拉伸强度增大,拉断伸长率和撕裂强度减小,耐老化性能、耐屈挠性能和耐磨性能提高,压缩生热降低;轮胎的抗湿滑性能和耐久性能提高,滚动阻力降低;多功能橡胶助剂HT918的综合性能等同或优于国外同类产品。

关键词:多功能橡胶助剂;载重子午线轮胎;胎面胶;抗硫化返原性;耐磨性能;动态力学性能

中图分类号:TQ330.38⁺7;U463.341⁺.3/.6

文献标志码:A

文章编号:1006-8171(2021)01-0031-05

DOI:10.12135/j.issn.1006-8171.2021.01.0031



OSID开放科学标识码
(扫码与作者交流)

近年来国内外交通运输业迅速发展,对载重轮胎的需求量与日俱增。但由于欧盟REACH法规和美国“双反”政策对国内轮胎出口设置了贸易壁垒,迫使我国轮胎制造业进行升级。当前载重子午线轮胎不仅要具备优异的物理性能,同时对其耐磨性能、耐热性、滚动阻力和抗湿滑性能也提出了较高要求。以往通过加入特种添加剂或加工助剂来减少胶料的硫化返原现象,以满足轮胎加工工艺的一般要求。但随着轮胎行业对轮胎负荷及速度的要求日益苛刻,提高胶料的抗硫化返原性及降低轮胎生热成为研发人员关注的重要课题^[1-3]。

多功能橡胶助剂HT918的化学名称为1,6-双(N,N-二苄基硫代氨基甲酰二硫)-己烷,其特殊成分结构可在胶料硫化时释放出物质参与硫化,从而提高胶料的抗硫化返原性,延长轮胎的使用寿命,增加翻新次数^[4-5]。

本工作研究多功能橡胶助剂HT918在载重子午线轮胎胎面胶中的应用。

作者简介:赵红霞(1979—),女,山东聊城人,山东阳谷华泰化工股份有限公司工程师,学士,主要从事橡胶配方设计与助剂应用研究工作。

E-mail:zhaohongxia2017@163.com

1 实验

1.1 主要原材料

天然橡胶(NR),SCR5,云南农垦集团有限责任公司产品;炭黑N234,卡博特炭黑有限公司产品;多功能橡胶助剂HT918、氧化锌(ZnO-80)、微晶蜡、硫黄(S-80)和促进剂(TBBS-80),山东阳谷华泰化工股份有限公司产品;多功能橡胶助剂KA918,国外进口产品。

1.2 试验配方

1.2.1 小配合试验

小配合试验配方见表1。

表1 小配合试验配方 份

组 分	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
硫黄	2.5	1.75	1.75
促进剂	1.2	1	1
多功能橡胶助剂HT918	0	1.2	0
多功能橡胶助剂KA918	0	0	1.2

注:配方其余组分和用量为NR 100,炭黑N234 50,氧化锌 5,硬脂酸 2,防护蜡 1,防老剂RD 1,防老剂4020 1,其他 5。

1.2.2 大配合试验

生产配方:NR 100,炭黑N234 55,氧化锌 5,硬脂酸 2,防护蜡 1,防老剂RD 1,防老剂4020 1,硫黄 1.75,促进剂 1.2,其他 5。

试验配方在生产配方的基础上加入1.2份多功能橡胶助剂HT918。

1.3 主要设备和仪器

GK270型密炼机,益阳橡胶塑料机械集团有限公司产品;X(S)M-1.5 L密炼机和SK-160型开炼机,青岛科高橡塑机械技术装备有限公司产品;HS-100T-RTMO型平板硫化机,深圳佳鑫电子设备科技有限公司产品;Instron3365型拉力试验机,美国英斯特朗公司产品;RH-3000NW型老化试验箱、动态压缩生热测试仪、GT-7011-DG型动态屈挠试验机和GT-7012-DH型DIN耐磨试验机,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品;MV2000型门尼粘度计和MDR2000型无转子硫化仪,美国阿尔法科技有限公司产品;邵尔A型硬度计,上海化工机械厂有限公司产品;VR-7130型全自动粘弹性分析仪,日本上岛株式会社产品。

1.4 混炼工艺

1.4.1 小配合试验

采用3段混炼工艺。一段和二段混炼均在X(S)M-1.5 L密炼机中进行,转子转速为 $55 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。一段混炼工艺为:生胶→多功能橡胶助剂HT918、氧化锌、硬脂酸等小料→炭黑N234→排胶 $[(150 \pm 3) ^\circ\text{C}]$,在室温环境下停放24 h;二段混炼工艺为:一段混炼胶→排胶 $[(140 \pm 3) ^\circ\text{C}]$,在室温环境下停放24 h;三段混炼工艺为:开炼机辊距调至3 mm后将二段混炼胶放入开炼机上包辊约1 min,加入硫黄和促进剂,吃料均匀后左右割胶2次,出片,将开炼机辊距调至最小后打5个三角包,调整辊距至3 mm后打4个卷,下片后停放至少8 h。

1.4.2 大配合试验

采用2段混炼工艺,均在GK270型密炼机中进行。一段混炼转子转速为 $45 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,加料顺序为:生胶→多功能橡胶助剂HT918等小料→炭黑N234→排胶 $[(150 \pm 3) ^\circ\text{C}]$;二段混炼转子转速为 $40 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,加料顺序为:一段混炼胶→硫黄、促进剂→排胶 $[(140 \pm 3) ^\circ\text{C}]$ 。

1.5 性能测试

(1) 压缩疲劳试验。测试条件为:冲程 4.45 mm,负荷 1.0 MPa,时间 25 min,温度 $55 ^\circ\text{C}$ 。

(2) 动态力学性能。采用拉伸模式,温度扫描条件为:温度范围 $-70 \sim 80 ^\circ\text{C}$,升温速率 $2 ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,应变 5%,频率 10 Hz。

2 结果与讨论

2.1 理化分析

多功能橡胶助剂HT918的理化分析结果见表2。

表2 多功能橡胶助剂HT918的理化分析结果

项 目	实测	指标 ¹⁾
外观	灰白色粉末	灰白色粉末
熔点(毛细管法)/ $^\circ\text{C}$	98.9	90.0~100.0
灰分质量分数 $\times 10^2$	0.11	≤ 0.50
加热减量 $[(80 \pm 1) ^\circ\text{C} \times 2 \text{ h}]/\%$	0.20	≤ 0.50

注:1) 企业标准Q/371521SYH021—2017。

由表2可见,多功能橡胶助剂HT918的理化性能达到企业标准要求。

2.2 小配合试验

2.2.1 硫化特性

胶料的硫化特性见表3。

表3 胶料的硫化特性

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
门尼粘度 $[\text{ML}(1+4) 100 ^\circ\text{C}]$	65	64	64
门尼焦烧时间 $t_5(127 ^\circ\text{C})/\text{min}$	23.45	24.22	24.59
151 $^\circ\text{C}$ 硫化仪数据			
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.83	2.23	2.21
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	17.86	21.58	21.23
$F_{\max} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	16.03	19.35	19.02
t_{10}/min	3.74	3.61	3.60
t_{90}/min	10.03	6.82	6.83
185 $^\circ\text{C}$ 硫化仪数据			
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.66	1.84	1.82
$F_{\max}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	12.21	15.58	15.53
$F_{10}^{1)}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	10.13	14.46	14.37
硫化返原率 ^{2)/%}	19.75	8.15	8.46

注:1) F_{10} 为185 $^\circ\text{C}$ 下硫化10 min时的转矩;2) 硫化返原率 $= (F_{\max} - F_{10}) / (F_{\max} - F_L) \times 100\%$ 。

由表3可见:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的门尼焦烧时间变化不大,这是因为多功能橡胶助剂HT918在该阶段未参与反应,对胶料的加工安全性无明显影响;2[#]配方胶料的 $F_{\max}$ 和交联密度($F_{\max} - F_L$)增大, t_{10} 和 t_{90} 缩短,与3[#]配方胶料相当。

由185 ℃下的硫化仪数据可见,与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的硫化返原率明显减小,抗硫化返原性提高。这说明多功能橡胶助剂HT918在促进硫化反应的同时还具备抗硫化返原剂的作用,且抗硫化返原性优于国外同类产品。

2.2.2 物理性能

硫化胶的物理性能见表4。

表4 硫化胶的物理性能						
项 目	配方编号					
	1 [#]		2 [#]		3 [#]	
硫化时间(151 ℃)/min	30	60	30	60	30	60
邵尔A型硬度/度	64	62	65	62	65	62
100%定伸应力/MPa	1.9	1.6	2.2	1.9	2.2	1.9
300%定伸应力/MPa	13.1	12.5	13.7	13.5	13.9	13.6
拉伸强度/MPa	26.5	23.0	27.9	25.3	27.7	25.2
拉断伸长率/%	534	501	497	469	488	458
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	68		62		62	
100 ℃×96 h老化后						
邵尔A型硬度/度	68		69		69	
100%定伸应力/MPa	2.8		3.3		3.3	
拉伸强度/MPa	19.5		24.3		24.5	
拉断伸长率/%	406		393		386	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	50		54		52	
拉伸性能保持率 ¹⁾ /%	56		69		70	
100 ℃×144 h老化后						
邵尔A型硬度/度	69		70		70	
100%定伸应力/MPa	2.9		3.3		3.4	
拉伸强度/MPa	16.1		20.3		20.6	
拉断伸长率/%	263		314		308	
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	40		46		45	
拉伸性能保持率 ¹⁾ /%	30		46		47	

注:1)拉伸性能保持率=(老化后拉伸强度×老化后拉断伸长率)/(老化前拉伸强度×老化前拉断伸长率)×100%。

由表4可见:与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的定伸应力和拉伸强度增大,这是由于多功能橡胶助剂HT918在硫化过程中释放出的硫元素参与交联,使硫化胶的交联密度增大;2[#]配方胶料的拉断伸长率和撕裂强度减小,这是由于过大的交联密度使分子链间距进一步减小,分子链的刚性和脆性增大。由以上分析可知,在使用多功能橡胶助剂HT918时应对应配方进行适当调整,减小硫黄和促进剂的用量,以达到最佳的应用效果。

从表4还可以看出,加入多功能橡胶助剂HT918能在一定程度上提高硫化胶的耐热氧老化性能,老化后胶料的拉伸性能保持率更大,且与国外同类产品保持同一水平。

2.2.3 压缩生热和动态力学性能

硫化胶的压缩生热和动态力学性能见表5,tanδ为损耗因子。

表5 硫化胶的压缩生热和动态力学性能			
项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
压缩疲劳试验			
温升/℃	19.6	15.7	16.6
永久变形/%	1.54	1.22	1.25
tanδ			
0 ℃	0.423	0.473	0.462
60 ℃	0.169	0.151	0.158

由表5可见,与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的压缩温升降低,说明添加多功能橡胶助剂HT918能够减小胶料生热,从而延长轮胎的使用寿命。

研究发现,轮胎的滚动阻力与湿地抓着力相互对立,要有机统一就必须使0 ℃时的tanδ增大,60 ℃时的tanδ减小^[6]。与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料0 ℃时的tanδ增大,60 ℃时的tanδ减小,说明添加多功能橡胶助剂HT918可使轮胎的抗湿滑性能提高,滚动阻力减小。此外,多功能橡胶助剂HT918中的亚甲基链段结构在硫化反应过程中可接枝到橡胶分子链之间,有效降低胶料的动态生热。

从表5还可以看出,加入多功能橡胶助剂HT918的胶料在降低压缩生热的同时,在抗湿滑性能和滚动阻力方面也比国外同类产品更具优势。

2.2.4 耐裂口增长性能

不同屈挠次数下硫化胶的裂口扩展长度见表6。硫化胶屈挠6万次的裂口现象如图1所示。

由表6和图1可见,与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料的耐屈挠性能明显提高,且与国外同类产品相当。

2.2.5 耐磨性能

硫化胶的耐磨性能见表7。

由表7可见,与1[#]配方胶料相比,2[#]配方胶料常

表6 不同屈挠次数下硫化胶的裂口扩展长度 mm			
屈挠次数×10 ⁻⁴	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
0	1.00	1.00	1.00
2	2.33	1.99	2.05
4	3.48	3.02	3.05
6	5.86	4.79	4.86

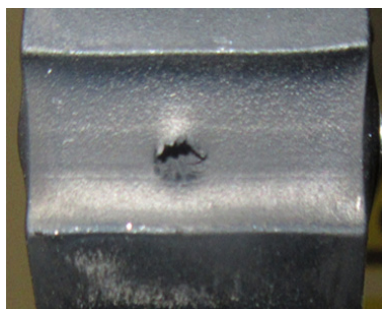
(a) 1[#]配方(b) 2[#]配方(c) 3[#]配方

图1 硫化胶屈挠6万次的裂口现象

表7 硫化胶的DIN磨耗量

cm³

项 目	配方编号		
	1 [#]	2 [#]	3 [#]
常温	0.162	0.108	0.111
高温(80℃)	0.143	0.091	0.090

温和高温下的DIN磨耗量均减小,说明加入多功能橡胶助剂HT918可以显著提高硫化胶的耐磨性能,且常温下耐磨性能略优于国外同类产品。

2.3 大配合试验

大配合试验结果见表8。

由表8可见,大配合试验结果与小配合试验结果基本一致。试验配方胶料的抗硫化返原性和耐热氧老化性能较好。

表8 大配合试验结果

项 目	试验配方	生产配方
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	63	63
门尼焦烧时间 t_5 (127℃)/min	23.86	23.15
151℃硫化仪数据		
F_L /(dN·m)	2.24	1.82
F_{max} /(dN·m)	21.49	17.67
$F_{max}-F_L$ /(dN·m)	19.25	15.85
t_{10} /min	3.55	3.64
t_{90} /min	6.80	9.67
185℃硫化仪数据		
F_L /(dN·m)	1.85	1.64
F_{max} /(dN·m)	15.62	12.11
$F_{10}^{(1)}$ /(dN·m)	14.49	10.00
硫化返原率 ⁽²⁾ /%	8.26	20.13
硫化胶性能(151℃×30 min)		
邵尔A型硬度/度	65	64
100%定伸应力/MPa	2.1	1.8
300%定伸应力/MPa	13.5	12.9
拉伸强度/MPa	27.1	25.7
拉断伸长率/%	479	550
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	59	65
DIN磨耗量/cm ³	0.122	0.173
压缩疲劳试验		
温升/℃	16.5	20.8
永久变形/%	1.23	1.60
tanδ		
0℃	0.475	0.420
60℃	0.149	0.171
100℃×96 h老化后		
邵尔A型硬度/度	68	69
100%定伸应力/MPa	3.2	2.8
拉伸强度/MPa	24.0	19.2
拉断伸长率/%	382	399

注:同表3。

2.4 成品性能

采用大配合试验制得的混炼胶生产185/60R14 82H载重子午线轮胎,并进行耐久性试验。试验条件为:按国家标准进行34 h以内的3个试验阶段,试验速度为120 km·h⁻¹,充气压力为179.3 kPa,3个阶段的负荷分别为404,428和475 kg,34 h测试结束后将轮胎放置2 h,然后在负荷为475 kg、压力为137.9 kPa和速度为120 km·h⁻¹的条件下继续试验,直到轮胎损坏为止。成品轮胎的耐久性试验结果见表9。

由表9可见,试验轮胎的耐久性能较优,加入多功能橡胶助剂HT918可使胶料生热明显降低,提高轮胎的耐久性能。

表9 成品轮胎的耐久性试验结果

项 目	试验轮胎	生产轮胎
试验速度/(km·h ⁻¹)	120	120
累计行驶时间/h	86.17	74.59
试验结束时轮胎状况	肩空	肩空

3 结论

(1) 多功能橡胶助剂HT918在焦烧期未参与反应,对胶料的加工安全性无明显影响,可提高胶料的交联密度和抗硫化返原性。

(2) 加入多功能橡胶助剂HT918后,硫化胶的定伸应力和拉伸强度增大,拉伸伸长率和撕裂强度减小,耐老化性能、耐屈挠性能和耐磨性能提高,压缩生热降低,轮胎的抗湿滑性能和耐久性能提高,滚动阻力降低。

(3) 多功能橡胶助剂HT918的综合性能等同或优于国外同类产品。

参考文献:

- [1] 李剑波,王文博,杜孟成,等. 新型抗硫化返原剂HTR在全钢工程机械子午线轮胎胎面胶中的应用[J]. 轮胎工业, 2020, 40(4): 227-230.
- [2] 田安平. 天然橡胶硫化返原性能的研究及改善[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2017.
- [3] 巩丽,王海涛,董成磊,等. 不同硫化体系天然橡胶胶料的动态性能研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64(1): 22-25.
- [4] 闻达,罗秀娟,孙富强,等. 抗硫化返原剂的应用与进展[J]. 特种橡胶制品, 2003, 24(5): 24-27.
- [5] 樊建军. 巨型工程轮胎抗硫化返原研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [6] 李昭,韩冬礼,华健,等. 载重子午线轮胎滚动阻力的热力耦合分析及试验验证[J]. 橡胶工业, 2019, 66(10): 730-738.

收稿日期: 2020-07-30

Application of Multi-functional Rubber Additive HT918 in Tread Compound of Truck and Bus Radial Tire

ZHAO Hongxia, ZUO Xiujuan, ZHAO Zhenwei, MA Delong, LI Yunfeng
(Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd, Yanggu 252300, China)

Abstract: The application of multi-functional rubber additive HT918 in the tread compound of truck and bus radial tire was investigated. The results showed that, by adding HT918 in the tread compound, the t_{10} and t_{90} of the compound were shortened, the crosslinking density increased, and the anti-reversion property was improved. The modulus and tensile strength of the vulcanizate with addition of HT918 increased, the elongation at break and tear strength decreased, while the aging resistance, flexural resistance and wear resistance were improved, and the compression heat build-up decreased. The wet skid resistance and durability of the tire was improved and the rolling resistance decreased. The comprehensive properties of multi-functional rubber additive HT918 were equal to or better than similar foreign products.

Key words: multi-functional rubber additive; truck and bus radial tire; tread compound; anti-reversion property; wear resistance; dynamic mechanical property

一种轮胎压力自动调节装置及调节方法

由中国电子科技集团公司第四十八研究所申请的专利(公布号 CN 111361362A, 公布日期 2020-07-03)“一种轮胎压力自动调节装置及调节方法”,公开了一种轮胎压力自动调节装置,包括胎压监测模块、充放气模块、能量收集模块和控制模块;胎压监测模块用于测量包括轮胎压力和温度的运行数据,并发送给控制模块;充放气模块用

于轮胎压力的释放和补充;控制模块用于接收胎压监测模块传来的运行数据,控制充放气模块对轮胎进行充气或放气,以对轮胎的压力进行动态调节;能量收集模块用于收集汽车振动产生的能量,以供给各模块所需电源。本发明具有结构紧凑、集成度高、安全可靠、适用范围广、可动态调整轮胎压力等优点。

(本刊编辑部 马 晓)